

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-123902

(P2004-123902A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 201/00

C09D 7/12

F I

C09D 201/00

C09D 7/12

テーマコード (参考)

4 J O 3 8

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-289955 (P2002-289955)	(71) 出願人	000003322
(22) 出願日	平成14年10月2日 (2002.10.2)		大日本塗料株式会社
			大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番12
			4号
		(74) 代理人	100065385
			弁理士 山下 穰平
		(72) 発明者	佐藤 康成
			愛知県丹羽郡扶桑町柏森乙斎藤前33-1
			-4C
		(72) 発明者	長尾 徹夫
			愛知県春日井市高座台1-5-8
		Fターム(参考)	4J038 HA216 HA446 KA15 KA20 PC01

(54) 【発明の名称】 無機質基材用塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】樹脂・塗料が他の固形原料と均一分散するため、外装材や瓦の原料成分にバラツキが生じず、優れた防カビ・藻効果が長期にわたり保持される無機質基材用塗料組成物を提供する。

【解決手段】親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料、セメント粉及び水からなることを特徴とする無機質基材用塗料組成物、並びに、親水性の微粒子が、親水性シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種からなることを特徴とする上記無機質基材用塗料組成物、並びに、親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料100重量部に対して、セメント粉200～400重量部、水300～500重量部を配合してなる上記無機質基材用塗料組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料、セメント粉及び水からなることを特徴とする無機質基材用塗料組成物。

【請求項 2】

親水性の微粒子が、親水性シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンからなる群より選択される少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 記載の無機質基材用塗料組成物。

【請求項 3】

親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料 100 重量部に対して、セメント粉 200 ~ 400 重量部、水 300 ~ 500 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の無機質基材用塗料組成物。 10

【請求項 4】

熱硬化樹脂粉体塗料の樹脂成分 100 重量部に対して、抗菌剤 0.5 ~ 20 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の無機質基材用塗料組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、無機質基材用塗料組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

外装材、瓦に使用されている無機質成分としてはセメント、パルプ、その他添加剤等により構成されている、基材成形時にオートクレープ処理により基材から水分が蒸発し緻密な構造となるが、基材への水の進入を防ぐことは難しく、現在は樹脂または、塗料にてシーラー塗装して基材への水の進入を防いでいるが、基材との付着性、アルカリ成分の遮断性、熱による基材伸縮による塗膜割れ等問題点が多い。 20

【0003】

樹脂またはシーラー塗膜は、最終的に屋外耐候性に耐えうる塗膜ではなく、耐候性、色彩等を考慮した上塗塗料が必要となる。

【0004】

また、塗膜が、長期間屋外に曝された場合、カビや藻等が発生し外観を損ねる等の問題点があった。 30

【0005】

現状では、これらの問題を解決するために、防カビ剤・防藻剤を添加した上塗り塗料を塗装しているのが現状であるが、長期において塗膜が減少した劣化品（防カビ剤・防藻剤を添加した上塗り塗料がなくなった場合）は、直ぐにカビ・藻が発生してくる。この場合には、現地施行において塗装のやり直しが必要になってくる。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、液状原料（樹脂・塗料）を添加するだけでは他の固形原料と均一分散させることは難しい。つまり、外装材・瓦の原料成分にバラツキが生じ期待する性能が得られない等の問題があった。また、防カビ剤・防藻効果が長期間保持されることも要求されていた。 40

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明の無機質基材用塗料組成物は、親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料を使用することで、基材成形時にシーラー層を作成できると同時に各種粉体塗料を用いた色彩設計が可能となり、更に抗菌効果を有することを見出し本発明を完成した。

【0008】

即ち、本発明の無機質基材用塗料組成物は、親水性の微粒子を表面にコーティングした抗 50

菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料、セメント粉及び水からなることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の無機質基材用塗料組成物は、親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料、セメント粉及び水からなる。

【0010】

本発明で用いられる熱硬化樹脂粉体塗料の樹脂成分としては、従来から粉体塗料の製造に用いられている樹脂を特に制限なく用いることができる。そのような合成樹脂の具体例としては、アルキド樹脂、ポリエステル-ウレタン硬化系樹脂、ポリエステル-エポキシ硬化系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂、アクリル系樹脂、アクリル-ポリエステル系樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、ABS樹脂、ノボラック樹脂、フェノキシ樹脂、ブチラール樹脂、ケトン樹脂等を挙げることができ、それらの樹脂成分は単独で、または、必要によって、任意の配合比率で組み合わせて使用することができる。

10

【0011】

また、上記で例示した樹脂（主剤）に対する硬化剤を併用することができる。そのような硬化剤としては、例えば、アミド化合物、酸無水物、二塩基酸、グリシジル化合物、アミノプラスチック樹脂、ブロックイソシアネート、ウレトジオンイソシアネート、ヒドロキシアルキルアミドなどを挙げることができ、代表的な硬化剤としては、ジシアンジアミド、酸ヒドラジド、トリグリシジルイソシアヌレート、イソホロンジイソシアネートブロック体などを挙げることができる。例えば、二塩基酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,20-エイコサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フタル酸、シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸等を挙げることができる。

20

【0012】

本発明で用いられる抗菌剤としては、天然品（例えばヒノキチオール、キチン、キトサン等）、有機系化合物（例えばイミダゾール系、チアゾール系、ニトリル系、ハロアルキルチオ系、ピリジン系、トリアジン系、プロム系、四級アンモニウム系等）、無機系化合物（例えばゼオライト系、りん酸ジルコニウム系、りん酸カルシウム系、チタニア系、酸化珪素系、無機イオン交換体等）等が挙げられる。

30

【0013】

本発明においては、この抗菌剤が亜鉛及び又は銀/亜鉛複合系化合物であってもよい。これら金属は例えばゼオライトに担持したもの、無機イオン交換体に担持したもの、或いはガラス状無機化合物に担持したもの等が例示される。

【0014】

本発明において、該亜鉛及び又は銀/亜鉛複合系化合物をポリアミド樹脂に配合した組成物の形態は任意である。例えば粉末状態で機械的に混合された組成物、抗菌剤がポリアミド粉末表面に付着した状態である組成物、抗菌剤がポリアミド粉末表面にコーティングされた状態である組成物、抗菌剤がポリアミド中に練り込まれた状態である組成物、或いはこれらの形態が複合化された組成物等が例示される。

40

【0015】

本発明において、抗菌剤のポリアミドへの配合割合は特に限定されないが、性能と価格のバランスで決められる。一般に、重量基準で好ましくは0.01%以上、10%以下、より好ましくは0.05%以上5%以下、特に好ましくは0.1%以上、3%以下である。

【0016】

これらの樹脂、硬化剤、抗菌剤等の他に、触媒として粉体塗料で使用されているリン系・スズ系・各種イミダゾール系の触媒も任意に使用することができる。また、塗膜構成成分として、着色顔料や防錆顔料、その他の機能を与えるための添加剤等を加えることが有効である。これらの着色顔料としては、黄色酸化鉄、チタン黄、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛華、リトポン、鉛白、硫化亜鉛、酸化アンチモン等の無機系顔料、

50

焼成顔料や、ハンザイエロー５Ｇ、パーマネントイエローＦＧＬ、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、インダンスレンブルーＲＳ、パーマネントレッドＦ５ＲＫ、ブリリアントファーストスカーレットＧ、パリオゲンレッド３９１０、キナクリドン系顔料、アゾ系顔料、イソインドリン系顔料等の有機顔料がある。

【００１７】

粉体塗料中へのこれら顔料の添加量は、通常ＰＷＣで０．５～６０％程度であるが、クリヤー塗料の様に全く添加しない場合もある。

【００１８】

ここで、ＰＷＣとは *P i g m e n t W e i g h t C o n c e n t r a t i o n* （顔料重量濃度）のことであり、下記の式により算出される。

10

【００１９】

$PWC = [(\text{含有顔料重量}) / (\text{全塗料固形分重量})] \times 100 (\%)$

【００２０】

これらの顔料の添加量が多い場合には、特に吸油量の高い顔料を用いる場合には、そのような塗料を用いて塗膜を形成すると、塗膜の平滑性が損なわれる傾向がある。

【００２１】

その他に、塗膜の光沢値を調節したり、塗膜の堅さを調節したりする目的で、体質顔料として、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、シリカ粉、微粉珪酸、珪藻土、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、ガラスフレーク等を添加することもできる。

20

【００２２】

更に、任意に添加することのできる添加剤としては、タレ防止剤、表面調整剤、架橋促進剤、紫外線吸収剤、光安定剤、抗酸化剤等を挙げることができる。

【００２３】

本発明で使用する親水性の微粒子としては、親水性シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等が挙げられ、これらの微粒子は、単独でも、また、２種以上を混合して使用してもよい。

【００２４】

本発明で用いられるセメント粉としては、ポルトランドセメント、アルミナセメント、石灰混合セメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、高硫酸塩スラグセメント等の一般に知られる各種の水硬性セメントに珪石粉・着色顔料等通常使用される原料を組み合わせたものである。

30

【００２５】

本発明における粉体塗料は、前記成分の混合物をエクストルーダー等にて予備混合、ついでエクストルーダー、熱ロール、ニーダー等にて熔融練合し、冷却後、ジェットミル等にて微粉碎し、振動フルイ、気流分級機によって篩い分けることによって製造される。

【００２６】

次に、親水性の微粒子を粉体塗料にコーティングする方法（表面改質）について述べる。

【００２７】

粉体塗料と親水性の微粒子を混合して、静電気力による付着・摩擦による溶融によって粒子表面にコーティング皮膜を作る方法・衝撃力による付着等、表面に付着させた形態になることが望ましく、高速混合型（ヘンシェルミキサー・ナウターミキサー等の高速攪拌装置・メカノミル）、高速乾式粉碎機型（ハイブリタイザー・メカノフュージョン）などで両者を混合することにより粉体塗料表面にコーティングすることができる。

40

【００２８】

本発明における親水性の微粒子をコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料は、好ましくは、熱硬化樹脂粉体塗料の樹脂成分１００重量部に対して、抗菌剤０．５～２０重量部の範囲で混合して得られる。より好ましくは、親水性の微粒子をコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料の樹脂成分１００重量部に対して、抗菌剤１～１０重量部の範囲で用いる。

50

【0029】

抗菌剤の配合量が0.5重量部未満の場合、長期の抗菌効果が得られ難く、逆に抗菌剤の配合量が20重量部を超えると、コストアップとなり好ましくない。

【0030】

本発明において、該抗菌剤が配合された組成物の製造方法は任意である。例えば、抗菌剤とポリアミド粉末とを攪拌混合機で機械的に混合して組成物とする方法、抗菌剤とポリアミド粉末とを混合後、更に衝突エネルギー、せん断エネルギー等によって抗菌剤をポリアミド粒子表面に付着或いは溶着させて組成物とする方法、抗菌剤をポリアミド中に練り込み、それを粉碎して粉体状組成物とする方法等が例示される。勿論これらの方法に限定されるものでないことは言うまでもない。

10

【0031】

本発明の無機質基材用塗料組成物は、好ましくは、親水性の微粒子をコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料100重量部に対して、セメント粉200～400重量部、水300～500重量部の範囲で混合して得られる。より好ましくは、親水性の微粒子をコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料100重量部に対して、セメント粉250～350重量部、水350～450重量部の範囲である。

【0032】

セメント粉の配合量が200重量部未満の場合、樹脂分が多くなり、無機質基材を養生する過程で積み重ねた時にブロッキングをおこし易い、逆にセメント粉の配合量が400重量部を超えると目的とする基材強度アップ不足となり易く好ましくない。

20

【0033】

水の配合量が、300重量部未満の場合には、塗装工程で粉体塗料が分散しにくくなり、逆に水の配合量が500重量部を超えると、含水率が高くなり、強度不足或いは、減水に時間がかかり生産性が落ちる原因となり易く好ましくない。

【0034】

本発明の無機質基材用塗料組成物は、塗料を塗装後、塗装物の含水率を20～30%程度まで減水させ、一次養生(20～80)を半日～1日程度行い、その後、オートクレーブに入れ、170～200で、3時間～6時間程度処理して、塗膜とする必要がある。

【0035】

30

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「%」は重量を基準として示す。

【0036】

<粉体塗料の作成>

(実施例1)

酸価53mg KOH/gの熱硬化性ポリエステル樹脂[ユピカコートGV230:日本ユピカ社製商品名]30部にエポキシ当量920g/eqのビス・フェノールAエポキシ樹脂[エピコート1004:ジャパンエポキシレジン社製商品名]30部、添加剤として[モダフローパウダー2000:モンサント社製商品名]1部、抗菌剤として、カピノン900(東亜合成社製商品名)2.0部、脱泡剤としてベンゾイン0.4部、カーボンプラック1.5部、硫酸バリウム30部、酸化チタン5部を混練、粉碎し200メッシュで分級を行い、平均粒径30μmの粉体塗料を作成した。この粉体塗料に酸化アルミニウム(日本アエロジル社製)を1%添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、粉体塗料を作成した。

40

【0037】

(実施例2)

水酸基価36mg KOH/gの熱硬化性ポリエステル樹脂[ユピカコートGV150:日本ユピカ社製商品名]50部にIPDI(イソホロンジイソシアネート)ε-カプロラクタムブロックのポリイソシアネート樹脂[ベスタゴンB-1530:HULS社製商品名]

50

〕 10 部、レベリング剤として、添加剤として〔モダフローパウダー 2000 : モンサント社製商品名〕 1 部、抗菌剤として、カビノン 900 (東亜合成社製商品名) 2.0 部、ベンゾイン 0.2 部、カーボンブラック 1.5 部、硫酸バリウム 30 部、酸化チタン 5 部を混練、粉碎し 200 メッシュで分級を行い、平均粒径 30 μm の粉体塗料を作成した。この粉体塗料に酸化アルミニウム (日本アエロジル社製) を 1 % 添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、粉体塗料を作成した。

【 0038 】

(実施例 3)

GMA 変性熱硬化性アクリル樹脂〔アルマテックス PD - 7210 : 三井化学社製商品名〕 55 部、DDA (デカン 2 酸) 10 部、添加剤として〔モダフローパウダー 2000 〕 10 1 部、抗菌剤として、カビノン 900 (東亜合成社製商品名) 2.0 部、ベンゾイン 0.2 部、カーボンブラック 1.5 部、硫酸バリウム 30 部、酸化チタン 5 部を混練、粉碎し 200 メッシュで分級を行い、平均粒径 30 μm の粉体塗料を作成した。この粉体塗料に酸化アルミニウム (日本アエロジル社製) を 1 % 添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、粉体塗料を作成した。

【 0039 】

(実施例 4)

〔エピコート 1004 〕 55 部、ADH (アジピン酸ジヒドラジド) 5 部、添加剤として〔モダフローパウダー 2000 〕 1 部、抗菌剤として、カビノン 900 (東亜合成社製商品名) 2.0 部、ベンゾイン 0.2 部、カーボンブラック 1.5 部、硫酸バリウム 30 部 20 、酸化チタン 5 部を混練、粉碎し 200 メッシュで分級を行い、平均粒径 30 μm の粉体塗料を作成した。この粉体塗料に酸化アルミニウム (日本アエロジル社製) を 1 % 添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、粉体塗料を作成した。

【 0040 】

(実施例 5)

エポキシ当量 920 g / e q のビス・フェノール A エポキシ樹脂〔エピコート 1004 : ジャパンエポキシレジン社製商品名〕 60 部、フェノール樹脂 EK171N (ジャパンエポキシレジン社製商品名) 11 部、触媒として 2MZ (2 - メチルイミダゾール : 四国化成社製商品名) 0.2 部、添加剤として〔モダフローパウダー 2000 〕 1 部、抗菌剤として、カビノン 900 (東亜合成社製商品名) 2.0 部、カーボンブラック 1.5 部、硫酸 30 酸バリウム 30 部、酸化チタン 5 部を混練、粉碎し 200 メッシュで分級を行い、平均粒径 30 μm の粉体塗料を作成した。この粉体塗料に酸化アルミニウム (日本アエロジル社製) を 1 % 添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、粉体塗料を作成した。

【 0041 】

(実施例 6)

抗菌剤カビノン 900 (東亜合成社製商品名) を 10 部とする以外は、実施例 5 と同様に粉体塗料を作成した。

【 0042 】

(比較例 1)

抗菌剤カビノン 900 (東亜合成社製商品名) を配合しない以外は、実施例 5 と同様に粉 40 体塗料を作成した。

【 0043 】

(比較例 2)

実施例 5 で抗菌剤カビノン 900 (東亜合成社製商品名) を 0.3 部とする以外は、実施例 5 と同様に粉体塗料を作成した。

【 0044 】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の粉体塗料に、セメント配合 300 部、水 350 部を混合し、無機質基材用塗料組成物を作成し、以下の条件で塗装を行った。

1. 塗装後、含水率を 20 ~ 30 % に減水する。

2. その後、50 にて一次養生を 1 日行う。

3. その後オートクレーブに入れて、170 で4時間処理して塗膜とする。

【0045】

その後、抗カビ・抗菌試験を行った結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

表1

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
GV230	30							
1004	30			55	60	60	60	60
GV150		50						
PD7210			55					
EK171N					11	11	11	11
B1530		10						
ADH				5				
DDA			10					
2MZ					0.2	0.2	0.2	0.2
MDF2000	1	1	1	1	1	1	1	1
カビノン900 注1)	2	2	2	2	2	10	0	0.3
ベンゾイン	0.4	0.2	0.2	0.2				
酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5
カーボンブラック	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30	30
表面処理 (%)								
酸化アルミニウム	1	1	1	1	1	1	1	1
セメント配合	300	300	300	300	300	300	300	300
水	350	350	350	350	350	350	350	350
抗カビ試験 注2)	0	0	0	0	0	0	2	1
抗菌試験 注3)	○	○	○	○	○	○	×	×

【0047】

注1) イソチアゾリン系化合物、層状珪酸塩、酸化亜鉛 (ZnOとして40～60%)、プロピレングリコール (MSDSより)

注2) 防カビ試験 (JIS Z 2911)

0: 試料又は試験片の接種した部分に菌系の発育が認められない。

【0048】

1: 試料又は試験片の接種した部分に認められる菌系の発育部分の面積は、面積の1/3を越えない。

【0049】

2: 試料又は試験片の接種した部分に認められる菌系の発育部分の面積は、面積の1/3を越える。

注3) 抗菌試験 (フィルム密着法1998年度版) ... 大腸菌・黄色ブドウ球菌

○: <10以下

×：初期と変化なし。

【 0 0 5 0 】

【 発 明 の 効 果 】

親水性の微粒子を表面にコーティングした抗菌剤を含有する熱硬化樹脂粉体塗料を基材成形時に事前添加することにより基材成形時にシーラー層を作成できると同時に各種色粉体塗料を用いた色彩設計が可能となり従来の上塗塗料塗装を必要としない、また、基材の無機成分の硬さを緩和する効果もあり基材の割れを緩和させる効果も見られた。

【 0 0 5 1 】

また、無機質基材表面が劣化しても、新たに抗菌剤を含有した無機材料表面が現れるために、カビ・藻の発生を長期にわたり防ぐことができる。極端に言えば、基材と塗膜が一体化しているので、基材がなくなるまで効果が持続することが可能である。